

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. August 2005 (25.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/077893 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C07C 305/10**,  
C11D 1/29

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001319

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Februar 2005 (10.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 007 152.7  
12. Februar 2004 (12.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **TROPSCH, Jürgen**  
[DE/DE]; Im Oberen Berg 81, 67354 Römerberg (DE).  
**ZELINSKI, Thomas** [DE/DE]; Kirchengasse 16, 67271  
Neuleiningen (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck Bösl  
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,  
68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ALKYL ETHER SULFATES

(54) Bezeichnung: ALKYLETHERSULFATE

$$A = \frac{\text{cmc} (\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{SO}_3^- \text{M}^+)}{\text{cmc} (\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-(\text{CH}_2-\text{CHR}^1\text{O})_y-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{SO}_3^- \text{M}^+)} > 1 \quad (\text{II})$$

(57) **Abstract:** The invention relates to alkyl ether sulfates of general formula (I), in which R represents a linear or branched C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> alkyl group or mixtures of different linear or branched C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> alkyl groups; R<sup>1</sup> represents an aliphatic group selected from the group consisting of methyl and ethyl; M<sup>+</sup> represents a cation selected from the group consisting of alkali metals, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and HNR<sup>2</sup><sub>3</sub><sup>+</sup>, wherein R<sup>2</sup> is selected from the group consisting of linear or branched alkyl groups, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH and CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>; x represents an average value of 0 - 3; y represents an average value of 1 - 10; z represents an average value of 0 - 30; and the quotient (II) is > 1. The invention also relates to the use of said alkyl ether sulfates as anionic surfactant components in detergents and cleaning agents, in technical chemical applications or in cosmetic formulations.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft Alkylethersulfate der allgemeinen Formel (I), mit der Bedeutung R linearer oder verzweigter C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest oder Mischungen verschiedener linearer oder verzweigter C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylreste, R<sup>1</sup> aliphatischer Rest ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl und Ethyl, M<sup>+</sup> Kation, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und HNR<sup>2</sup><sub>3</sub><sup>+</sup>, wobei R<sup>2</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylresten, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH und CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>, x mittlerer Wert von 0 - 3, y mittlerer Wert von 1 - 10, z mittlerer Wert von 0 - 30, und der Quotient (II) ist. sowie deren Verwendung als Anionentensidkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln, in chemisch-technischen Anwendungen oder in kosmetischen Formulierungen.



WO 2005/077893 A1



---

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Alkylethersulfate

### Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Alkylethersulfate aus alkoxylierten Alkoholen, die sulfoniert sind, wobei diese Alkylethersulfate zwischen der Alkoholkomponente und der Sulfatgruppe Propylen- und/oder Butylenoxid-Einheiten und gegebenenfalls Ethylenoxid-Einheiten aufweisen, sowie die Verwendung dieser Alkylethersulfate in Wasch- und Reinigungsmitteln.

10

Aus dem Stand der Technik ist der Einsatz von Alkylethersulfaten, z.B. als Tenside bereits bekannt.

15

Die EP-A-1354872 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Salzen bestehend aus Aminen und Schwefelsäureestern. Die Schwefelsäureester können in der Seitenkette durchschnittlich 0.1 bis 10 Alkylenoxyeinheiten mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen tragen.

20

Die WO 00/58428 offenbart eine selbstverdickende, durch Hitze aktivierbare Reinigungszusammensetzung, welche anionische Tenside enthält, wie z.B. Alkylbenzolsulfate, ethoxylierte Alkylethersulfate und propoxylierte Alkylethersulfate.

25

Die WO 99/65972 betrifft eine wässrige Emulsion beinhaltend wenigstens ein Harz, das silikonhaltige Bausteine beinhaltet und ein Reaktionsprodukt aus Ammoniak oder polyfunktionellen aromatischen oder aliphatischen Aminen, Carbonsäuren oder -anhydriden und nicht-ionischen, anionischen oder amphoteren Tensiden ist. Die anionischen Tenside können dabei ethoxylierte und propoxylierte Derivate von Alkylsulfaten sein mit durchschnittlich 0.5 bis 10 Ethylen- und/oder Propylenoxid-Einheiten.

30

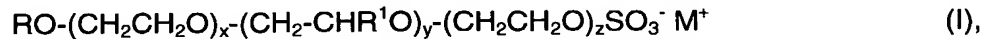
Die WO 95/15408 offenbart ein Verfahren zum Ätzen von Aluminium oder Aluminium-Legierungen in einem kaustischen Bad, beinhaltend ein anionisches Tensid des Sulfat- oder Sulfonat-Typs.

35

Die JP 06017089 und JP 06017088 betreffen eine milchige Reinigungszusammensetzung mit perlmuttartigem Aussehen mit guter Langzeitstabilität und hervorragender Reinigungswirkung beinhaltend ein Alkylglykosid, ein anionisches Tensid und das Salz eines Schwefelsäureesters eines Alkohol-Propylenoxid-Addukts mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 400 bis 4000.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist das Bereitstellen von Alkylethersulfaten, die vorteilhaft als anionische Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können.

- 5 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst von Alkylethersulfaten der allgemeinen Formel I



- 10 mit der Bedeutung

R linearer oder verzweigter C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest oder Mischungen verschiedener linearer oder verzweigter C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylreste,

- 15 R<sup>1</sup> Methyl, Ethyl oder Gemische davon,

M<sup>+</sup> Kation, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und HNR<sub>3</sub><sup>2+</sup>, wobei R<sup>2</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylresten, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH und CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>,

20

x mittlerer Wert von 0 - 3, insbesondere 0,

y mittlerer Wert von 1 - 10,

- 25 z mittlerer Wert von 0 - 30,

für die der Quotient A der kritischen Micellenkonzentration cmc

$$30 \quad A = \frac{\text{cmc}(\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{SO}_3^- \text{M}^+)}{\text{cmc}(\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-(\text{CH}_2-\text{CHR}^1\text{O})_y-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{SO}_3^- \text{M}^+)} > 1 \text{ ist.}$$

Bevorzugt haben in den erfindungsgemäßen Alkylethersulfaten der allgemeinen Formel I R, R<sup>1</sup>, x, y, z und M<sup>+</sup> die nachfolgenden Bedeutungen:

35

R linearer oder verzweigter C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest oder Mischungen verschiedener linearer oder verzweigter C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylreste,

R<sup>1</sup> Methyl

40

$M^+$  Kation, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen,  $NH_4^+$  und  $HNR_3^{2+}$ , wobei  $R^2$  ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylresten,  $CH_2CH_2OH$  und  $CH_2CH(OH)CH_3$ ,

5 x mittlerer Wert von 0 - 2, insbesondere 0,

y mittlerer Wert von 1 - 3,

z mittlerer Wert von 0 - 10, und der Quotient A ist größer 1.

10

Besonders bevorzugt haben in den erfindungsgemäßen Alkylethersulfaten der allgemeinen Formel I R,  $R^1$ , x, y und z die nachfolgenden Bedeutungen:

15 R linearer oder verzweigter  $C_{10}$ - $C_{15}$ -Alkylrest oder Mischungen verschiedener linearer oder verzweigter  $C_{10}$ - $C_{15}$ -Alkylreste,

$R^1$  Methyl,

x 0,

20

y mittlerer Wert von 1 - 2,

z mittlerer Wert von 0 - 4, und der Quotient A ist größer 1.

25 Ganz besonders bevorzugt haben in den erfindungsgemäßen Alkylethersulfaten der allgemeinen Formel I R,  $R^1$ , x, y und z die nachfolgenden Bedeutungen:

R von 2-Propylheptanol, i- $C_{13}$ -Alkohole oder Mischungen von 2-Propylalkohol und i- $C_{13}$ -Alkoholen abgeleiteter Rest,

30

$R^1$  Methyl,

x 0,

35 y mittlerer Wert 2,

z mittlerer Wert 0, 1 oder 3, und der Quotient A ist größer 1.

40 Die Erfindung betrifft eine bestimmte Auswahl aus den bekannten Alkylethersulfaten, die der allgemeinen Formel I entsprechen und die für A einen Wert ergeben, der größer als 1 ist.

Der Quotient

$$A = \frac{\text{cmc (RO-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_z\text{SO}_3^- \text{M}^+)}{\text{cmc (RO-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_x\text{-(CH}_2\text{-CHR}^1\text{O)}_y\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_z\text{SO}_3^- \text{M}^+)}$$

- beschreibt das Verhältnis der cmc, d.h. die kritische Micellenkonzentration, von Alkylethersulfaten, die an den langkettigen Alkohol (RO-) anschließend ausschließlich Ethylenoxid-Einheiten oder keine Alkoxideinheiten gebunden aufweisen zu der cmc von Alkylethersulfaten, die zwischen dem langkettigem Alkohol (RO-) und der Sulfatgruppe gegebenenfalls Ethylenoxid und weitere, von Ethylenoxid verschiedene, Alkylenoxid-Einheiten (CH<sub>2</sub>-CHR<sup>1</sup>O) aufweisen.
- Es wurde gefunden, dass Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I, die einen Quotient A bilden, der größer 1 ist, bei ihrer Verwendung als Anionentensidkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln, in chemisch-technischen Anwendungen oder in kosmetischen Formulierungen besonders günstige Eigenschaften zeigen.
- Daraus folgt, dass die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I, verglichen mit den entsprechenden Alkylethersulfaten, die gegebenenfalls ausschließlich Ethylenoxid-Einheiten oder keine Alkoxid-Einheiten aufweisen, einen kleineren Wert für die kritische Micellenkonzentration (cmc) aufweisen, woraus ein Wert von A resultiert, der größer 1 ist. Dieser Teil der Alkylethersulfate kann durch Synthese der erfindungsgemäßen Alkylethersulfate und Synthese der entsprechenden gegebenenfalls ausschließlich Ethylenoxid-Einheiten oder keine Alkoxid-Einheiten beinhaltenden Alkylethersulfate und Vergleich der kritischen Micellenkonzentrationen (cmc) ermittelt werden.
- Die Werte für die kritische Micellenkonzentration (cmc) in mmol/l werden über Konzentrationsreihen mit der DeNuoy-Methode der Oberflächenspannungsmessung bestimmt.
- Der das Verhältnis zwischen den Micellenkonzentrationen der Alkylethersulfate beinhaltend gegebenenfalls ausschließlich Ethylenoxid-Einheiten und der erfindungsgemäßen Alkylethersulfate beschreibende Quotient A hat erfindungsgemäß einen Wert von größer 1 bis 100, bevorzugt hat A einen Wert von größer 1 bis 50, ganz besonders bevorzugt hat A einen Wert von größer 1 bis 20.
- Der Quotient A ist in den zuvor genannten Grenzen bevorzugt größer 1.1, besonders bevorzugt größer 1.2 und ganz besonders bevorzugt größer 1.5.

Die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine kritische Micellenkonzentration aufweisen, die mit der cmc von längerkettigen Alkoholen zu vergleichen ist.

5

Unter Micellen versteht man durch Assoziation gebildete Aggregate von gelösten Molekülen. Im engeren Sinn bezeichnet man als Micellen diejenigen Aggregate, die sich aus Tensid-Molekülen in wässrigen Lösungen oberhalb einer bestimmten Temperatur und einer charakteristischen Konzentration bilden. Diese Konzentration nennt man die kritische Micellenkonzentration (critical micell concentration, cmc). Das Erreichen der kritischen Micellenkonzentration gibt sich durch eine sprunghafte Änderung der physikalischen Eigenschaften zu erkennen. Beim Überschreiten der kritischen Micellenkonzentration bleibt die Molekülkonzentration in der Lösung praktisch konstant und die überschüssigen Moleküle bilden Micellen.

15

Daraus ergibt sich, dass die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate durch ihre niedrigere kritische Micellenkonzentration bei einer geringeren Konzentration in wässriger Lösung Micellen bilden, die für eine gute Tensidwirkung notwendig sind. Dadurch kann durch die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate die Einsatzmenge an Tensiden in Wasch- und Reinigungsmitteln gesenkt werden.

20

Betrachtet man die erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 6 und die entsprechenden Referenzbeispiele 1 bis 6, so wird deutlich, dass die cmc-Werte der erfindungsgemäßen Alkylethersulfate 1 bis 6 durchgängig niedriger ausfallen als bei den entsprechenden Referenzbeispielen 1 bis 6, die jeweils nur Ethylenoxid und kein Propylenoxid bzw. Butylenoxid direkt an den entsprechenden Alkohol gebunden aufweisen.

25

Die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I können nach einer der folgenden Methoden hergestellt werden:

30

Die entsprechenden Alkoholalkoxidkomponenten können in die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I überführt werden, indem man sie in an sich bekannter Weise mit Schwefelsäure oder Schwefelsäurederivaten zu sauren Alkylethersulfaten sulfatiert.

35

Sulfatierungsreaktionen von Alkoholen sind bereits beschrieben worden z.B. in US-A-3,462,525, 3,420,875 oder 3,524,864. Details zur Durchführung dieser Reaktion finden sich auch in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5.Auflage Bd. A25 (1994), Seiten 779 - 783 und in den dort angegebenen Literaturverweisen.

40

- Wird Schwefelsäure selbst zur Veresterung eingesetzt, so verwendet man zweckmäßigerweise eine 75 bis 100 Gew.-%ige, vorzugsweise 85 bis 98 Gew.-%ige Säure (sog. "konzentrierte Schwefelsäure" oder "Monohydrat"). Die Veresterung kann in einem Lösungs- oder Verdünnungsmittel vorgenommen werden, wenn es für die Steuerung der Reaktion, z.B. die Wärmeentwicklung erwünscht ist. In der Regel wird der alkoholische Reaktant vorgelegt, und das Sulfatierungsmittel unter ständigem Durchmischen allmählich zugefügt. Wenn eine vollständige Veresterung der Alkoholalkoxidkomponente gewünscht wird, verwendet man das Sulfatierungsmittel und die Alkoholalkoxidkomponente im Molverhältnis von 1:1 bis 1:1.5, vorzugsweise von 1:1 bis 1:1.2. Geringere Mengen von Sulfatierungsmittel können vorteilhaft sein, wenn Mischungen von Alkoholalkoxylaten eingesetzt werden. Die Veresterung wird normalerweise bei Temperaturen von 25 bis 85°C, vorzugsweise im Bereich von 45 bis 75°C, durchgeführt.
- Gegebenenfalls kann es zweckmäßig sein, die Veresterung in einem niedrig siedenden, mit Wasser nicht mischbaren Lösungs- und Verdünnungsmittel bei dessen Siedepunkt auszuführen, wobei das bei der Veresterung entstehende Wasser azeotrop abdestilliert wird.
- Anstelle von Schwefelsäure der oben angegebenen Konzentration kann zur Sulfatierung der erfindungsgemäßen Alkanolgemische auch beispielsweise Schwefeltrioxid, Schwefeltrioxid-Komplexe, Lösungen von Schwefeltrioxid in Schwefelsäure ("Oleum"), Chlorsulfonsäure, Sulfurylchlorid oder auch Amidosulfosäure eingesetzt werden. Die Reaktionsbedingungen sind dann entsprechend anzupassen.
- Wird Schwefeltrioxid als Sulfatierungsmittel eingesetzt so kann die Reaktion auch vorteilhafterweise in einem Fallfilmreaktor im Gegenstrom oder Gleichstrom, gegebenenfalls auch kontinuierlich, ausgeführt werden.
- Die Ansätze werden nach der Veresterung durch Alkalizusatz neutralisiert und, gegebenenfalls nach Entfernung überschüssigen Alkalisulfates und eventuell vorhandener Lösungsmittel, aufgearbeitet.
- Wird Chlorsulfonsäure als sulfatierendes Reagenz eingesetzt, so wird die entsprechende Alkoholalkoxidkomponente in einer Rührapparatur unter inerten Bedingungen vorgelegt. Unter starkem Rühren wird eine entsprechende Menge Chlorsulfonsäure zugetropft. Das Molverhältnis zwischen Alkoholkomponente und Chlorsulfonsäure liegt bei 0.5:1 bis 1:0.5, bevorzugt liegt das Verhältnis bei 0.75:1 bis 1:0.75. Ganz besonders bevorzugt liegt das Molverhältnis von Alkoholalkoxidkomponente zu Chlorsulfonsäure bei 1:1. Nach Entfernen des HCl-Gases wird der Reaktionsansatz mit Natronlauge auf einen leicht alkalischen pH-Wert eingestellt.



Die Erfindung betrifft weiterhin auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Alkylethersulfate als Anionentensidkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln.

- 5 Die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate können in Wasch- und Reinigungsmitteln als alleinige Anionentensidkomponente, aber auch in Kombination mit anderen Anionentensiden, mit den üblichen Bestandteilen eingesetzt werden.

- Bevorzugte Ausführungsformen der Wasch- und Reinigungsmittel sind Pulverwaschmittel, Kompaktwaschmittel, Superkompaktwaschmittel, Waschmittelextrudate, 10 Waschmittelgele, Flüssigwaschmittel, Flüssigwaschmittelkapseln („pouches“), Flüssigwaschmittelkonzentrate, Handgeschirrspülmittel, Geschirrspülmittel für maschinelle Geschirrspüler, Scheuerreiniger oder -milch, Handwaschpasten oder -gele, Allzweckreiniger, Glasreiniger, Fensterreiniger, Bodenreiniger, Badreiniger, WC-Reiniger, Küchenreiniger, Schlachthausreiniger, Autoshampoos oder Metallreiniger. 15

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate als Anionentensidkomponente in Waschmitteln oder Handgeschirrspülmitteln eingesetzt werden.

- 20 Wasch- und Reinigungsmittel dieser Art sind im Stand der Technik vielfach beschrieben worden. Einen sehr guten Überblick über die Wirkungsweise und die Zusammensetzung von Reinigungs- und Waschmitteln findet man beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Bd. A7, (1986), Seiten 137 ff. Die Wasch- und Reinigungsmittel enthalten ein Tensid oder mehrere Tenside aus gleichen 25 oder unterschiedlichen Tensidgruppen und in der Regel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, die entweder zur Konfektionierung erforderlich sind und/oder die einer Anpassung der Reinigungs- und Waschmittel an den geplanten speziellen Verwendungszweck oder die Art der Anwendung (Reinigung von Hand oder Maschinen) dienen. Bestandteile, die neben den verschiedenen Tensiden in wechselnden Kombinationen und Anteilen in 30 vielen Reinigungs- und Waschmitteln eingesetzt werden können, sind zum Beispiel Builder (Sequestrierungsmittel) und Co-Builder, pH-Regulatoren, wie anorganische oder organische Säuren, anorganische oder organische Basen und Puffersysteme, Dispergiermittel, Verdickungsmittel, Enzyme, Bleichsysteme, hydrotrope Verbindungen als Lösungsvermittler bzw. Solubilisatoren, wie z.B. Harnstoff oder Alkohole, organi- 35 sche Lösemittel, feinteilige Abrasivkomponenten, wie z.B. Quarz- oder Marmormehl, Kreide, Diatomeenerde, Bimsstein, Polierrot oder Schmirgel, Schaumregulatoren zur Stabilisierung oder Dämpfung des Schaums, Haut- und Korrosionsschutzmittel, desinfizierende Verbindungen oder Systeme, beispielsweise solche, die Jod enthalten oder die Chlor oder unterchlorige Säure freisetzen, wie z.B. Dichlorisocyanurat, Parfüm, 40 Farbstoffe, und Biozide. Wesentlicher Anteil an der Reinigungswirkung der im Stand der Technik beschriebenen Wasch- und Reinigungsmittel kommt den darin enthaltenen

Tensiden zu. Verwendung finden ionische Tenside und zwar sowohl anionische wie beispielsweise Alkoholsulfate, Alkylethersulfate, Alkylbenzolsulfonate,  $\alpha$ -Olefinsulfonate, Sulfosuccinate als auch kationische Tenside, wie beispielsweise  $C_8$  bis  $C_{16}$ -Dialkyldimethylammoniumhalogenide, Dialkoxydimethylammoniumhalogenide oder Imidazoliumsalze mit langkettigem Alkylrest.

Auch der Einsatz von amphoteren Tensiden, beispielsweise von Derivaten von sekundären oder tertiären Aminen wie z.B.  $C_6$ - $C_{18}$ -Alkylbetainen oder  $C_6$ - $C_{15}$ -Alkylsulfobetainen oder Aminoxiden wie Alkyldimethylaminoxiden ist bereits beschrieben worden.

Auch nichtionische Tenside, insbesondere auch Alkoxyate und Polyglycoside von längerkettigen und langkettigen Alkanolen insbesondere mit 8 bis 20 C-Atomen sowie Alkoxyate von Alkylaminen und Alkylamiden werden in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt. Es ist insbesondere auch bekannt, Oxoalkohole mit 10 bis 13 C-Atomen in Form ihrer Phosphorsäure- oder Schwefelsäureester sowie Alkoxyate dieser Oxoalkohole direkt oder in Form ihrer Phosphorsäure- oder Schwefelsäureester als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln einzusetzen.

Im Interesse eines möglichst sparsamen Stoffeinsatzes, hoher Wirtschaftlichkeit und geringer Umweltbelastung streben die Reinigungs- und Waschmittelhersteller nach einer stetigen Verbesserung der Wirksamkeit ihrer Produkte und insbesondere der darin enthaltenen Tenside.

Es wurde nun gefunden, dass die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Alkylethersulfate als Anionensidkomponente in Reinigungs- und Waschmitteln gegenüber bekannten Mitteln eine erheblich überlegene Wirksamkeit entfalten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der vorstehend beschriebenen Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I als Anionensidkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln. Des Weiteren beinhalten die Wasch- und Reinigungsmittel übliche bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe und gegebenenfalls zusätzliche Tenside.

Der Mindestanteil der Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I am Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel wird so bemessen, dass sich eine signifikante Wirkung dieses Zusatzes zeigt.

Zweckmäßigerweise wird der Anteil der erfindungsgemäß einzusetzenden Alkylethersulfate so eingestellt, dass sich im Zusammenwirken mit den übrigen Bestandteilen des Wasch- und Reinigungsmittels eine optimale Reinigungswirkung ergibt. In der Regel wird eine gute Reinigungswirkung erreicht, wenn der Anteil der erfindungsgemäßen

Alkylethersulfate der Formel I in dem Wasch- und Reinigungsmittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, 0.01 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0.1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 0.1 bis 30 Gew.-% beträgt.

- 5 Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können einheitliche Substanzen sein, sie können aber auch Gemische darstellen, in denen verschiedene unter die allgemeine Formel I fallende Substanzen miteinander gemischt sind. Die Komponenten dieser Gemische können sich bezüglich der Bedeutungen von R, R<sup>1</sup> und M, und hinsichtlich der Werte von x, y und z unterscheiden. Dies hat zur Folge, dass die bei der Elementaranalyse der erfindungsgemäßen Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I erhaltenen analytischen Werte, beispielsweise die für die Oxoalkohol-Baugruppe erhaltenen C- und H-Werte, und insbesondere die Werte der Alkoxygruppen-Bestimmung bei der Rückrechnung auf die Strukturformel zu gebrochenen Werten für x, y und z führen. Die mittleren Werte für x, y und z sind die Mittelwerte der Alkoxylierungsgrade der in den
- 10 Mischungen vorhandenen Verbindungen. Diese Werte sind bei Proben enthaltend nur eine Verbindung ganzzahlige Werte. Selbstverständlich stellen auch derartige Substanzgemische unter die allgemeine Formel I fallende erfindungsgemäße Verbindungen dar, die die beschriebenen Vorteile gegenüber dem Stand der Technik aufweisen.
- 15 Selbstverständlich werden die Zusammensetzungen der Reiniger den verschiedenen Zwecken angepasst, wie es dem Fachmann aus dem Stand der Technik geläufig ist. Hierzu können den die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I enthaltenden Wasch- und Reinigungsmitteln alle zweckentsprechenden aus dem oben genannten Stand der Technik bekannten Hilfs- und Zusatzstoffe zugefügt werden.
- 25 In vielen Fällen ist es zweckmäßig, die erfindungsgemäß eingesetzten Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I mit anderen nichtionischen Tensiden, wie z.B. Alkoholalkoxilaten, Alkylaminalkoxilaten, Alkylamidalkoxilaten, Alkylpolyglucosiden, oder mit ionischen, vorzugsweise anionischen, Tensiden, wie z.B. längerkettigen oder langkettigen von den erfindungsgemäßen Alkylethersulfaten verschiedenen Alkoholsulfaten, Alkylbenzolsulfonaten,  $\alpha$ -Olefinsulfonaten, Sulfosuccinaten, oder mit amphoteren Tensiden, wie z.B. Alkylaminoxiden, oder Betainen zu kombinieren.
- 30 Im Folgenden werden Beispiele für zur Kombination geeigneter Tenside unterschiedlicher Natur genannt:
- 35 Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise alkoxylierte lineare oder verzweigte C<sub>8</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die vorzugsweise mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids ad-
- 40

diert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkyleneoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkyleneoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkyleneoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkoxyate mit breiter oder enger Alkyleneoxid-Homologen-Verteilung erhalten.

Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenolalkoxyate wie Alkylphenolethoxyate mit C<sub>6</sub> bis C<sub>14</sub>-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Alkyleneoxideinheiten.

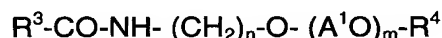
Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 6 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5 Glucosideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide der allgemeinen Strukturen



wobei B<sup>1</sup> ein C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkyl, B<sup>2</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und D ein Polyhydroxyalkyl-Rest mit 5 bis 12 C-Atomen und mindestens 3 Hydroxygruppen ist. Vorzugsweise steht B<sup>1</sup> für C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, B<sup>2</sup> für CH<sub>3</sub> und D für einen C<sub>5</sub>- oder C<sub>6</sub>-Rest. Beispielsweise erhält man derartige Verbindungen durch die Acylierung von reduzierend aminierten Zuckern mit Säurechloriden von C<sub>10</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren.

Weitere in Betracht kommende nichtionische Tenside sind die aus der WO-A 95/11225 bekannten endgruppenverschlossenen Fettsäureamidalkoxyate der allgemeinen Formel



in der

R<sup>3</sup> einen C<sub>5</sub>- bis C<sub>21</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest bezeichnet,  
 R<sup>4</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet,  
 A<sup>1</sup> für C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylen steht,  
 n die Zahl 2 oder 3 bezeichnet und  
 m einen Wert von 1 - 6 hat.

Beispiele für solche Verbindungen sind die Umsetzungsprodukte von n-Butyltriglykolamin der Formel H<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> mit Dodecansäuremethylester oder die Reak-

tionsprodukte von Ethyltetraglykolamin der Formel  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_4-\text{C}_2\text{H}_5$  mit einem handelsüblichen Gemisch von gesättigten  $\text{C}_8$ - bis  $\text{C}_{18}$ -Fettsäuremethylestern.

5 Weiterhin eignen sich als nichtionische Tenside noch Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid (Pluronic®- und Tetronic®-Marken der BASF), Polyhydroxy- oder Polyalkoxyfettsäurederivate wie Polyhydroxyfettsäureamide, N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-polyhydroxyfettsäureamide, Fettsäureamidethoxylate, insbesondere endgruppenverschlossene, sowie Fettsäurealkanolamidalkoxylate.

10 Die zusätzlichen nichtionischen Tenside liegen in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln vorzugsweise in einer Menge von 0.01 bis 40 Gew.-%, insbesondere 0.1 bis 35 Gew.-%, vor allem 0.5 bis 30 Gew.-%, vor.

15 Man kann einzelne nichtionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher nichtionischer Tenside einsetzen. Es können nichtionische Tenside aus nur einer Klasse zum Einsatz gelangen, insbesondere nur alkoxylierte  $\text{C}_8$ - bis  $\text{C}_{22}$ -Alkohole, man kann aber auch Tensidmischungen aus verschiedenen Klassen verwenden.

20 Die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate können auch im Gemisch mit weiteren anionischen Tensiden eingesetzt werden. Als weitere anionische Tenside eignen sich  $\text{C}_8$ - bis  $\text{C}_{24}$ -Olefinsulfonate und -disulfonate, welche auch Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten bzw. -disulfonate darstellen können, Alkylestersulfonate, sulfonierte Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfonate, Fettsäureglycerinestersulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Paraffinsulfonate mit ca. 20 bis ca. 50 C-Atomen  
25 (basierend auf aus natürlichen Quellen gewonnenem Paraffin oder Paraffingemischen), Alkylphosphate, Acylisethionate, Acyltaurate, Acylmethyltaurate, Alkylbernsteinsäuren, Alkenylbernsteinsäuren oder deren Halbestere oder Halbamide, Alkylsulfobernsteinsäuren oder deren Amide, Mono- und Diester von Sulfobernsteinsäuren, Acylsarkosinate, sulfatierte Alkylpolyglucoside, Alkylpolyglykolcarboxylate sowie Hydroxyalkylsarkosinate.  
30 te.

Die anionischen Tenside werden dem Wasch- und Reinigungsmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumsalze wie z.B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.  
35

Die anionischen Tenside liegen in den erfindungsgemäßen Reinigungsmitteln in einer Menge von bis zu 40 Gew.-%, vor allem bis zu 35 Gew.-%, insbesondere bis zu 30 Gew.-% vor. Werden  $\text{C}_9$ - bis  $\text{C}_{20}$ -linear-Alkyl-benzolsulfonate (LAS) mit verwendet,  
40 kommen diese üblicherweise in einer Menge bis zu 25 Gew.-%, insbesondere bis zu 20 Gew.-%, zum Einsatz.

Man kann einzelne anionische Tenside oder eine Kombination unterschiedlicher anionischer Tenside einsetzen.

- 5 Ferner können die erfindungsgemäß einzusetzenden Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I mit kationischen Tensiden, üblicherweise in einer Menge bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise 0.1 bis 15 Gew.-%, beispielsweise  $C_8$ -bis  $C_{16}$ -Dialkyldimethylammoniumhalogeniden, Dialkoxydimethylammoniumhalogeniden oder Imidazoliniumsalzen mit langkettigem Alkylrest; und/oder mit amphoteren Tensiden, üblicherweise in einer
- 10 Menge bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 0.1 bis 10 Gew.-%, beispielsweise Derivaten von sekundären oder tertiären Aminen wie z.B.  $C_6$ - $C_{18}$ -Alkylbetainen oder  $C_6$ - $C_{15}$ -Alkylsulfobetainen oder Aminoxiden wie Alkyldimethylaminoxiden kombiniert werden.

- 15 In der Regel werden die erfindungsgemäß einzusetzenden Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I mit Buildern (Sequestrierungsmitteln) wie z.B. Polyphosphaten, Polycarboxilaten, Phosphonaten, Komplexbildnern, z.B. Methylglycindiessigsäure und deren Salze, Nitrilotriessigsäure und deren Salze, Ethylendiamintetraessigsäure und deren Salze sowie gegebenenfalls mit Co-Buildern kombiniert.

- 20 Einzelne zur Kombination mit den erfindungsgemäß einzusetzenden Alkylethersulfaten der allgemeinen Formel I gut geeignete Buildersubstanzen seien im Folgenden aufgezählt:

- 25 Geeignete anorganische Builder sind vor allem kristalline oder amorphe Alumosilicate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie insbesondere Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in der US-A-4,604,224.

- 30 Als Builder geeignete kristalline Silicate sind beispielsweise Disilicate oder Schichtsilicate, z.B.  $\delta$ - $Na_2Si_2O_5$  oder  $\beta$ - $Na_2Si_2O_5$  (SKS 6 bzw. SKS 7). Die Silicate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, vorzugsweise als Na-, Li- und Mg-Silicate. Amorphe Silicate wie beispielsweise Natriummetasilicat, welches eine polymere Struktur aufweist, oder amorphes Disilicat (Britesil®
- 35 H 20 Hersteller: Akzo) sind ebenfalls verwendbar.

- Geeignete anorganische Buildersubstanzen auf Carbonat-Basis sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder
- 40 Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na-, Li- und Mg-Carbonate

bzw. -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat, eingesetzt.

- 5 Übliche, als anorganische Builder eingesetzte Phosphate sind Alkali-orthophosphate, und/oder -Polyphosphate wie z.B. Pentanatriumtriphosphat.

Die genannten Builder-Komponenten können einzeln oder in Mischungen untereinander eingesetzt werden.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittel zusätzlich zu den anorganischen Buildern 0.05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0.1 bis 10 Gew.-% organische Co-Builder in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren, insbesondere Polycarbonsäuren, oder Phosphonsäuren oder  
15 deren Salzen, insbesondere Na- oder K-Salzen.

Als organische Co-Builder geeignete niedermolekulare Carbonsäuren oder Phosphonsäuren sind beispielsweise:

- 20 Phosphonsäuren wie z.B. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tris(methylenphosphonsäure), Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure), Hexamethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) und Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure);
- 25 C<sub>4</sub>-bis C<sub>20</sub>-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z.B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure und Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren mit C<sub>2</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkyl- bzw. -Alkenyl-Resten; C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Hydroxycarbonsäuren wie z.B. Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactobionsäure und Saccharosemonodi- und tricarbonsäure; Aminopolycarbonsäuren wie z.B. Nitrilotriessigsäure, β-Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure,  
30 Serindiessigsäure, Isoserindiessigsäure, Alkylethylendiamintriacetate, N,N-bis(Carboxymethyl)glutaminsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure und N-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure, Methyl- und Ethylglycindiessigsäure.

- 35 Als organische Co-Builder geeignete oligomere oder polymere Carbonsäuren sind beispielsweise:

- Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 451508 und EP-A 396303 beschrieben sind; Co- und Terpolymere ungesättigter C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, wobei  
40 als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere aus der unten angegebenen Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%, aus der Gruppe (ii) in Mengen von

bis zu 60 Gew.-% und aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-% polymerisiert sein können.

Als ungesättigte C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt wird Maleinsäure.

Die Gruppe (i) umfasst monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

10

Die Gruppe (ii) umfasst monoethylenisch ungesättigte C<sub>2</sub>- bis C<sub>22</sub>-Olefine, Vinylalkylether mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Olefine, Vinylalkylether mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

15

Falls die Polymere der Gruppe (ii) Vinylester polymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US-A 3887806 sowie DE-A 4313909 bekannt.

20

Die Gruppe (iii) umfasst (Meth)acrylester von C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C<sub>1</sub>- bis C<sub>8</sub>-Aminen, N-Vinylformamid und N-Vinylimidazol.

Als organische Co-Builder eignen sich auch Homopolymere der monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Monocarbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure, insbesondere der Acrylsäure und Methacrylsäure, Copolymere von Dicarbonsäuren, wie z.B. Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 10:90 bis 95:5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30:70 bis 90:10 mit Molmassen von 1000 bis 150000; Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) :90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) :10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis 70:30 variieren kann; Copolymere von Maleinsäure mit C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen, Isobuten oder Diisobuten im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind.

25

30

35

Pfropfpolymere ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US-A 5227446, DE-A 4415623 und DE-A 4313909, eignen sich ebenfalls als organische Co-Builder.

40



5 Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinyllessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfpfende Komponente, aufgepfropft werden.

10 Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfpfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere polymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

15 Als Pfpfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z.B. sauer oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, Eiweißhydrolysate und reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z.B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und N-Alkylglucamin geeignet sowie auch Polyalkylenglycole mit Molmassen mit bis zu  $M_w = 5000$  wie z.B. Polyethylenglycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid bzw. Ethylenoxid/Propylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymeren und alkoxylierte ein- oder mehrwertige  $C_1$ - bis  $C_{22}$ -Alkohole. (vgl. US-A-5,756,456)

20 Als organische Co-Builder geeignete Polyglyoxyssäuren sind beispielsweise beschrieben in EP-B-001004, US-A-5,399,286, DE-A-4106355 und EP-A-656914. Die Endgruppen der Polyglyoxyssäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

25 Als organische Co-Builder geeignete Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren sind beispielsweise bekannt aus EP-A-454126, EP-B-511037, WO-A-94/01486 und EP-A-581452.

30 Als organische Co-Builder verwendet man insbesondere auch Polyasparaginsäuren oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren,  $C_4$ - bis  $C_{25}$ -Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder  $C_4$ - bis  $C_{25}$ -Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte, mit  $C_6$ - bis  $C_{22}$ -Mono- oder -Dicarbonsäuren bzw. mit  $C_6$ - bis  $C_{22}$ -Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

35 Als organische Co-Builder eignen sich weiterhin Iminodibernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Aminopolycarboxylate, Alkylpolyaminocarboxylate, Aminopolyalkylenphosphonate, Polyglutamate, hydrophob modifizierte Citronensäure wie z.B. Agaricinsäure, Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure, N-Acylethyldiamintriacetate wie Lauroylethyldiamintriacetat und Alkylamide der Ethyldiamintetraessigsäure wie EDTA-Talgamid.

40 Weiterhin können auch oxidierte Stärken als organische Co-Builder verwendet werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittel zusätzlich, insbesondere zusätzlich zu den anorganischen Buildern, den anionischen Tensiden und/oder den nichtionischen Tensiden, 0.5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate, wie sie in der WO 97/19159 beschrieben sind.

Häufig ist es auch zweckmäßig, den die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate enthaltenden Wasch- und Reinigungsmitteln Bleichsysteme, bestehend aus Bleichmitteln, wie z.B. Perborat, Percarbonat und gegebenenfalls Bleichaktivatoren, wie z.B. Tetraacetylenhydramin, + Bleichstabilisatoren zuzusetzen.

In diesen Fällen enthalten die die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittel zusätzlich 0.5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 27 Gew.-%, vor allem 10 bis 23 Gew.-% Bleichmittel in Form von Percarbonsäuren, z.B. Diper-oxododecandicarbonsäure, Phthalimidopercapronsäure oder Monoperoxophthalsäure oder -terephthalsäure, Addukte von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze, z.B. Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat, Natriumcarbonat-Perhydrat oder Natriumphosphat-Perhydrat, Addukte von Wasserstoffperoxid an organische Verbindungen, z.B. Harnstoff-Perhydrat, oder von anorganischen Peroxosalzen, z.B. Alkalimetallpersulfaten, oder -peroxodisulfaten, gegebenenfalls in Kombination mit 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0.1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0.5 bis 8 Gew.-%, Bleichaktivatoren.

Als Bleichaktivatoren eignen sich:

- polyacylierte Zucker, z.B. Pentaacetylglucose;
- Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium-p-nonanoyloxybenzolsulfonat oder Natrium-p-benzoyloxybenzolsulfonat;
- N,N-diacylierte und N,N,N',N'-tetraacylierte Amine, z.B. N,N,N',N'-Tetraacetylmethylenhydramin und -ethylenhydramin (TAED), N,N-Diacetylanilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin;
- N-Alkyl-N-sulfonylcarbonamide, z.B. N-Methyl-N-mesylacetamid oder N-Methyl-N-mesylbenzamid;
- N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, z.B. Monoacetylmaleinsäurehydrazid;
- O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z.B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin oder O,N,N-Triacetylhydroxylamin;
- N,N'-Diacylsulfonylamide, z.B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetylsulfonylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionylsulfonylamid;

- acylierte Lactame wie beispielsweise Acetylcaprolactam, Octanoylcaprolactam, Benzoylcaprolactam oder Carbonylbiscaprolactam;
- Anthranilderivate wie z.B. 2-Methylantranil oder 2-Phenylantranil;
- Triacylcyanurate, z.B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcyanurat;
- 5 - Oximester und Bisoximester wie z.B. O-Acetylacetonoxim oder Bisisopropyliminocarbonat;
- Carbonsäureanhydride, z.B. Essigsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid;
- Enolester wie z.B. Isopropenylacetat;
- 10 - 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazoline, z.B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxyimidazolin;
- Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;
- diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z.B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;
- ammoniumsubstituierte Nitrile wie z.B. N-Methylmorpholinium-acetonitrilmethylsulfat;
- 15 - Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff, z.B. Tetraacetylpropylendiharnstoff;
- $\alpha$ -Acyloxypolyacylmalonamide, z.B.  $\alpha$ -Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;
- Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z.B. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin;
- 20 - Benz-(4H)1,3-oxazin-4-one mit Alkylresten, z.B. Methyl, oder aromatischen Resten z.B. Phenyl, in der 2-Position.

Das beschriebene Bleichsystem aus Bleichmitteln und Bleichaktivatoren kann gegebenenfalls noch Bleichkatalysatoren enthalten. Geeignete Bleichkatalysatoren sind beispielsweise quaternierte Imine und Sulfonimine, die beispielsweise beschrieben sind in  
25 US-A 5,360,569 und EP-A 453 003. Besonders wirksame Bleichkatalysatoren sind Mangankomplexe, die beispielsweise in der WO-A 94/21777 beschrieben sind. Solche Verbindungen werden im Falle ihres Einsatzes in den Reinigungsmitteln höchstens in Mengen bis 1.5 Gew.-%, insbesondere bis 0.5 % Gew.-%, im Falle von sehr aktiven  
30 Mangankomplexen in Mengen bis zu 0.1 Gew.-%, eingearbeitet.

Neben dem beschriebenen Bleichsystem aus Bleichmitteln, Bleichaktivatoren und gegebenenfalls Bleichkatalysatoren ist für die die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittel auch die Ver-  
35 wendung von Systemen mit enzymatischer Peroxidfreisetzung oder von photoaktivierten Bleichsystemen möglich.

Für eine Reihe von Anwendungsfällen ist es zweckmäßig, dass die die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I enthaltenden Wasch- und Reini-  
40 gungsmittel Enzyme enthalten. Vorzugsweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen. Von den Enzymen

werden vorzugsweise Mengen von 0.1 bis 2.5 Gew.-%, insbesondere vorzugsweise 0.2 bis 1.5 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z.B. Savinase und Esperase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Lipase ist z.B. Lipolase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulase ist z.B. Celluzym (Hersteller: Novo Nordisk). Auch die Verwendung von Peroxidasen zur Aktivierung des Bleichsystems ist möglich. Man kann einzelne Enzyme oder eine Kombination unterschiedlicher Enzyme einsetzen. Gegebenenfalls kann das die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate enthaltende Wasch- und Reinigungsmittel noch Enzymstabilisatoren, z.B. Calciumpropionat, Natriumformiat oder Borsäuren oder deren Salze, und/oder Oxidationsverhinderer enthalten.

Die Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Die obigen und die weiter unten folgenden Listen geeigneter Bestandteile geben nur einen exemplarischen Ausschnitt der bekannten geeigneten Bestandteile wieder.

Die die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittel können neben den bisher genannten Hauptkomponenten noch folgende weitere übliche Zusätze in den hierfür üblichen Mengen enthalten:

Bekannte Dispergiermittel, wie z.B. Naphthalinsulfonsäurekondensate oder Polycarboxylate, pH-regulierende Verbindungen wie z.B. Alkalien (NaOH, KOH, Pentanatriummetasilikat) oder Säuren (Salzsäure, Phosphorsäure, Amidoschwefelsäure, Citronensäure) Puffersysteme, wie z.B. Acetat oder Phosphatpuffer, Parfüm, Farbstoffe, Biozide, wie z.B. Isothiazolinone oder 2-Bromo-2-nitro-1,3-propandiol, Solubilisatoren/Hydro trope, wie z.B. Cumolsulfonate, Toluolsulfonate, kurzkettige Fettsäuren, Harnstoff, Alkohole oder Phosphorsäurealkyl/-arylester, Alkyl/Aryl-polyglycolphosphorsäureester, Lösemittel, wie z.B. kurzkettige Alkyloligoglykole wie Butylglykol, Butyldiglykol, Propylenglykolmonomethylether, Alkohole wie Ethanol, i-Propanol, aromatische Lösungsmittel wie Toluol, Xylol, N-Alkylpyrrolidone oder Alkylencarbonate, Verdicker, wie z.B. Polysaccharide, und/oder schwach vernetzte Polycarboxylate (beispielsweise Carbopol® der Firma Goodrich), feinteilige Abrasivkomponenten, wie z.B. Quarz- oder Marmor mehl, Kreide, Diatomeenerde, Bimsstein oder auch Polierrot oder Schmirgel, Schaumregulatoren zur Stabilisierung oder Dämpfung des Schaums, Haut- und Korrosionsschutzmittel, desinfizierende Verbindungen oder Systeme, wie z.B. solche die Chlor oder unterchlorige Säure freisetzen wie z.B. Dichlorisocyanurat oder die Jod enthalten.

Die Wasch- und Reinigungsmittel sind gewöhnlich, aber nicht ausschließlich, wässrig und liegen in der Form von Mikroemulsionen, Emulsionen oder Lösungen vor.

Sollten sie in fester, pulverförmiger Form vorliegen, können zusätzlich übliche Stellmittel, die ihnen eine gute Rieselfähigkeit, Dosierbarkeit und Löslichkeit verleihen und/oder die das Zusammenbacken und Stauben verhüten, wie z.B. Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat eingesetzt werden.

5

Bei tablettenförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln werden zusätzlich Tablettierhilfsmittel wie z.B. Polyethylenglykole mit Molmassen > 1000 g/mol, Polymerdispersionen, und Tablettensprengmittel wie z.B. Cellulosederivate, vernetztes Polyvinylpyrrolidon, vernetzte Polyacrylate oder Kombinationen aus Säuren und Basen, z.B. Citronensäure und Natriumbicarbonat, um nur einige zu nennen, benötigt.

10

Die die erfindungsgemäßen Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittel sind in Ihrer Reinigungswirkung vergleichbaren Wasch- und Reinigungsmitteln überraschenderweise erheblich überlegen.

15

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I in chemisch-technischen Anwendungen.

20

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I in Textil-, Papier- und Lederhilfsmitteln, Feuerlöschschäumen, Pestizidformulierungen, in Emulsionspolymerisationen, zur Metallvorbehandlung, als Hilfsmittel für die keramische Industrie, als Kühlschmiermittel oder in Emulgierprozessen.

25

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I in kosmetischen Anwendungen.

30

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I in Duschgelen, Haarshampoos, Badezusätzen, Syndets, Lotions, Ölen/Parfümölen, flüssigen Handwaschseifen und Emulgatoren für Cremes.

35

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin Wasch- und Reinigungsmittel oder kosmetische Formulierungen enthaltend Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I, wobei der Quotient A, wie oben definiert, größer 1 ist.

### Beispiele

40

Allgemeine Vorschrift für die Sulfatierung von Alkoholen/Alkoholalkoxylaten

- Die Alkoholkomponente, deren Zusammensetzung in Tabelle 1 beschrieben ist, wird in einer Rührapparatur vorgelegt und mit Stickstoff inertisiert. Unter starkem Rühren wird eine äquimolare Menge Chlorsulfonsäure innerhalb von 4 Stunden zugetropft. Die Temperatur wird dabei unter 30 °C gehalten. Durch die viskose Lösung wird über
- 5 Nacht bei Raumtemperatur unter Stickstoff geströmt um restliches HCl auszutreiben. Anschließend wird der Reaktionsansatz in eine äquimolare Menge 50%ige NaOH getropft, so dass die Temperatur nicht über 45 °C steigt. Der pH-Wert wird eventuell mit 50 %iger NaOH bzw. 50 %iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 8 - 9 eingestellt.

Beispiel	Alkohol	PO (mol)	EO (mol)	Schaum nach EN 1890, 2g/l	cmc (mmol/l)	A
1	2-Propylheptanol	2	0	600	1,81	13,06
Referenz 1	2-Propylheptanol	0	0	0	23,64	
2	2-Propylheptanol	2	1	665	1,82	11,25
Referenz 2	2-Propylheptanol	0	1	580	20,48	
3	2-Propylheptanol	2	3	675	1,67	4,96
Referenz 3	2-Propylheptanol	0	3	620	8,29	
4	i-C <sub>13</sub> -Alkohol	2	0	655	0,27	18,96
Referenz 4	i-C <sub>13</sub> -Alkohol	0	0	750	5,12	
5	i-C <sub>13</sub> -Alkohol	2	1	730	0,33	3,39
Referenz 5	i-C <sub>13</sub> -Alkohol	0	1	1050	1,12	
6	i-C <sub>13</sub> -Alkohol	2	3	720	0,22	2,00
Referenz 6	i-C <sub>13</sub> -Alkohol	0	3	930	0,44	

10

PO = Propylenoxid, EO = Ethylenoxid, WAS = waschaktive Substanzen, cmc = critical micell concentration; A = cmc(Ref.-Bsp. x)/cmc(Bsp. x)

- Die Werte für die kritische Micellenkonzentration (cmc) in mmol/l werden über
- 15 Konzentrationsreihen mit der DeNuoy-Methode der Oberflächenspannungsmessung bestimmt.

## Patentansprüche

## 1. Alkylethersulfate der allgemeinen Formel I



mit der Bedeutung

- 10 R linearer oder verzweigter C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest oder Mischungen verschiedener linearer oder verzweigter C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylreste,  
 R<sup>1</sup> Methyl, Ethyl oder Gemische davon,  
 M<sup>+</sup> Kation, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und HNR<sub>3</sub><sup>2+</sup>, wobei R<sup>2</sup> ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus linearen oder verzweigten Alkylresten, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH und CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>,  
 15 x mittlerer Wert von 0 - 3,  
 y mittlerer Wert von 1 - 10,  
 z mittlerer Wert von 0 - 30,

für die der Quotient A der kritischen Micellenkonzentration cmc

20 
$$A = \frac{\text{cmc} (\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{SO}_3^- \text{M}^+)}{\text{cmc} (\text{RO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x-(\text{CH}_2-\text{CHR}^1\text{O})_y-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_z\text{SO}_3^- \text{M}^+)} > 1 \text{ ist.}$$

- 25 2. Alkylethersulfate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste folgende Bedeutung haben:

- 30 R linearer oder verzweigter C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest oder Mischungen verschiedener linearer oder verzweigter C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylreste,  
 R<sup>1</sup> Methyl,  
 x mittlerer Wert von 0 - 2,  
 y mittlerer Wert von 1 - 3,  
 z mittlerer Wert von 0 - 10.

- 35 3. Alkylethersulfate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reste folgende Bedeutung haben:

- 40 R linearer oder verzweigter C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylrest oder Mischungen verschiedener linearer oder verzweigter C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylreste,  
 R<sup>1</sup> Methyl,  
 x 0,

- y     mittlerer Wert von 1 - 2,  
z     mittlerer Wert von 0 - 4.

- 5     4.     Verwendung von Alkylethersulfaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 als Anionentensidkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln.
- 10     5.     Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasch- und Reinigungsmittel ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Pulverwaschmitteln, Kompaktwaschmitteln, Superkompaktwaschmitteln, Waschmittelextrudaten, Waschmittelgelen, Flüssigwaschmitteln, Flüssigwaschmittelkapseln („pouches“), Flüssigwaschmittelkonzentraten, Handgeschirrspülmitteln, Geschirrspülmitteln für maschinelle Geschirrspüler, Scheuerreinigern oder -milch, Handwaschpasten oder -gelen, Allzweckreinigern, Glasreinigern, Fensterreinigern, Bodenreinigern, Badreinigern, WC-Reinigern, Küchenreinigern, Schlachthausreinigern, Autoshampoos und Metallreinigern.
- 15     6.     Verwendung von Alkylethersulfaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 als Anionentensidkomponente in chemisch-technischen Anwendungen.
- 20     7.     Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die chemisch-technischen Anwendungen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Textil-, Papier- und Lederhilfsmitteln, Feuerlöschschäumen, Pestizidformulierungen, Anwendungen in Emulsionspolymerisationen, zur Metallvorbehandlung, als Hilfsmittel für die keramische Industrie, als Kühlschmiermittel und in Emulgierprozessen.
- 25     8.     Verwendung von Alkylethersulfaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 in kosmetischen Anwendungen.
- 30     9.     Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die kosmetischen Anwendungen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Duschgelen, Haarshampoos, Badezusätzen, Syndets, Lotions, Ölen/Parfümölen, flüssigen Handwaschseifen und Emulgatoren für Cremes.
- 35     10.    Wasch- und Reinigungsmittel oder kosmetische Formulierungen, enthaltend Alkylethersulfate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2005/001319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C305/10 C11D1/29

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 3 843 706 A (WEIL J,US ET AL) 22 October 1974 (1974-10-22) Tabelle V, cf. Verbindung 1 und 16, 8 und 16, 9 und 16 Verbindungen 1-15 aus der Tabelle IV, 1-7 in Tabelle 7 column 1, line 54 - line 67 column 6, line 1 - line 24</p> <p style="text-align: center;">----- -/--</p>	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 2005

Date of mailing of the international search report

04/07/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Seufert, G

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WEIL, JAMES K. ET AL.: "Oxypropylation of Fatty Alcohols, and the Sulfation Products" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, vol. 43, 1966, pages 157-160, XP009049201 Tabelle IV, cf. Verbindung 1 mit Verbindung 9, Verbindung 4 mit Verbindung 8, Verbindung 5 mit Verbindung 9. Verbindungen 1-6 in Tabelle IV und Verbindungen der Tabelle V page 160, left-hand column, line 30 - line 33 -----	1-10
X	SHINODA, KOZO ET AL: "Ionic surfactants soluble in hard water and in hydrocarbons: behavior of organized surfactant solutions as a function of the hydrophilic-lipophilic balance" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, vol. 90, no. 7, 1986, pages 1228-30, XP002332576 Tabelle I, cf. Verbdg. 1 mit Verbdg. 7 für n=12; Verbdg. 1 mit Verbdg.10 für n=12 Tabelle I, cf. Verbdg. 1 mit Verbdg. 7 für n=14 Tabelle I, cf. Verbdg. 1 mit Verbdg. 7 für n=16 Verbindungen 7-11 in Tabelle I, Verbindungen 4-12 in Tabelle II page 1228, right-hand column, line 8 - line 18 -----	1-10
X	WEIL, JAMES K. ET AL: "Synthesis and surface active properties of long-chain ether alcohol sulfates R(OCH <sub>2</sub> CHR')iOSO <sub>3</sub> Na" CHIM. PHYS. APPL. PRAT. AG. SURFACE, C. R. CONGR. INT. DETERG., 5TH, MEETING DATE 1968, VOLUME 1, 45-50 PUBLISHER: EDICIONES UNIDAS, S. A., BARCELONA, SPAIN., 1969, XP001206849 Tabelle 1, cf. Verbdg. 1 mit Verbindungen 4, 5, 6 und 7 Tabelle 1, Verbdg. 8 mit Verbindungen 11, 12, 13 und 14 Tabelle 1, Verbdg. 15 mit Verbindungen 18, 19, 20 und 21 Tabelle 1, Verbdg. 22 mit Verbindungen 25, 26, 27 und 28 page 47, line 9 - line 12 ----- -/--	1-10

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CAPLUS 'Online!  CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS,  OHIO, US;  MURATA, M. ET AL: "New anionic surfactants  being resistant to hard water: sodium  alkyl ether sulfates having oxypropylene  groups"  XP002332579  retrieved from STN  Database accession no. 1981:499677  abstract  &amp; COMUN. JORN. COM. ESP. DETERG., 12TH ,  177-91 PUBLISHER: ASOC. INVEST.  DETERGENTES, TENSIOACTIVOS AFINES,  BARCELONA, SPAIN. CODEN: 46ARAB, 1981,</p>	1-10
X	<p>DE 44 36 066 A1 (HENKEL KGAA, GERMANY)  11 April 1996 (1996-04-11)  Beispiele H2, H3 und H5; Anspruch 6</p>	1-10
X	<p>EP 0 167 337 A (ATLANTIC RICHFIELD  COMPANY) 8 January 1986 (1986-01-08)  Verbindungen auf Seite 3-Seite 5  claims; examples; tables</p>	1-10
X	<p>MINANA-PEREZ, MATILDE ET AL:  "Solubilization of polar oils with  extended surfactants"  COLLOIDS AND SURFACES, A: PHYSICOCHEMICAL  AND ENGINEERING ASPECTS,  vol. 100, 1995, pages 217-24, XP002332578  Seite 220, Abb. 3, Verbindungen 712 SN,  713 SN</p>	1-10
A	<p>WO 94/11330 A (BEROL NOBEL AB; DAHLGREN,  LENNART; BERGSTROEM, KARIN)  26 May 1994 (1994-05-26)  the whole document</p>	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP2005/001319

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3843706	A	22-10-1974	NONE	
DE 4436066	A1	11-04-1996	WO 9611177 A1 EP 0785918 A1	18-04-1996 30-07-1997
EP 0167337	A	08-01-1986	US 4594185 A US 4608197 A US 4592875 A EP 0167337 A2 JP 61014295 A	10-06-1986 26-08-1986 03-06-1986 08-01-1986 22-01-1986
WO 9411330	A	26-05-1994	SE 501132 C2 AT 153327 T AT 153328 T CA 2148705 A1 CA 2148706 A1 DE 69310925 D1 DE 69310925 T2 DE 69310926 D1 DE 69310926 T2 EP 0669906 A1 EP 0669907 A1 ES 2104333 T3 ES 2105602 T3 FI 952430 A FI 952431 A JP 8502992 T JP 8502993 T NO 951961 A NO 951962 A SE 9203478 A WO 9411330 A1 US 5608118 A US 5661121 A	21-11-1994 15-06-1997 15-06-1997 26-05-1994 26-05-1994 26-06-1997 28-08-1997 26-06-1997 28-08-1997 06-09-1995 06-09-1995 01-10-1997 16-10-1997 18-05-1995 18-05-1995 02-04-1996 02-04-1996 18-05-1995 18-05-1995 20-05-1994 26-05-1994 04-03-1997 26-08-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C305/10 C11D1/29

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

# B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C07C C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data

# C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 843 706 A (WEIL J,US ET AL) 22. Oktober 1974 (1974-10-22) Tabelle V, cf. Verbindung 1 und 16, 8 und 16, 9 und 16 Verbindungen 1-15 aus der Tabelle IV, 1-7 in Tabelle 7 Spalte 1, Zeile 54 - Zeile 67 Spalte 6, Zeile 1 - Zeile 24 ----- -/--	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/07/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seufert, G

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WEIL, JAMES K. ET AL.: "Oxypropylation of Fatty Alcohols, and the Sulfation Products" JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, Bd. 43, 1966, Seiten 157-160, XP009049201 Tabelle IV, cf. Verbindung 1 mit Verbindung 9, Verbindung 4 mit Verbindung 8, Verbindung 5 mit Verbindung 9. Verbindungen 1-6 in Tabelle IV und Verbindungen der Tabelle V Seite 160, linke Spalte, Zeile 30 - Zeile 33 -----	1-10
X	SHINODA, KOZO ET AL: "Ionic surfactants soluble in hard water and in hydrocarbons: behavior of organized surfactant solutions as a function of the hydrophilic-lipophilic balance" JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, Bd. 90, Nr. 7, 1986, Seiten 1228-30, XP002332576 Tabelle I, cf. Verbdg. 1 mit Verbdg. 7 für n=12; Verbdg. 1 mit Verbdg.10 für n=12 Tabelle I, cf. Verbdg. 1 mit Verbdg. 7 für n=14 Tabelle I, cf. Verbdg. 1 mit Verbdg. 7 für n=16 Verbindungen 7-11 in Tabelle I, Verbindungen 4-12 in Tabelle II Seite 1228, rechte Spalte, Zeile 8 - Zeile 18 -----	1-10
X	WEIL, JAMES K. ET AL: "Synthesis and surface active properties of long-chain ether alcohol sulfates R(OCH <sub>2</sub> CHR')iOSO <sub>3</sub> Na" CHIM. PHYS. APPL. PRAT. AG. SURFACE, C. R. CONGR. INT. DETERG., 5TH, MEETING DATE 1968, VOLUME 1, 45-50 PUBLISHER: EDICIONES UNIDAS, S. A., BARCELONA, SPAIN., 1969, XP001206849 Tabelle 1, cf. Verbdg. 1 mit Verbindungen 4, 5, 6 und 7 Tabelle 1, Verbdg. 8 mit Verbindungen 11, 12, 13 und 14 Tabelle 1, Verbdg. 15 mit Verbindungen 18, 19, 20 und 21 Tabelle 1, Verbdg. 22 mit Verbindungen 25, 26, 27 und 28 Seite 47, Zeile 9 - Zeile 12 ----- -/--	1-10

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MURATA, M. ET AL: "New anionic surfactants being resistant to hard water: sodium alkyl ether sulfates having oxypropylene groups" XP002332579 gefunden im STN Database accession no. 1981:499677 Zusammenfassung &amp; COMUN. JORN. COM. ESP. DETERG., 12TH , 177-91 PUBLISHER: ASOC. INVEST. DETERGENTES, TENSIOACTIVOS AFINES, BARCELONA, SPAIN. CODEN: 46ARAB, 1981, -----</p>	1-10
X	<p>DE 44 36 066 A1 (HENKEL KGAA, GERMANY) 11. April 1996 (1996-04-11) Beispiele H2, H3 und H5; Anspruch 6 -----</p>	1-10
X	<p>EP 0 167 337 A (ATLANTIC RICHFIELD COMPANY) 8. Januar 1986 (1986-01-08) Verbindungen auf Seite 3-Seite 5 Ansprüche; Beispiele; Tabellen -----</p>	1-10
X	<p>MINANA-PEREZ, MATILDE ET AL: "Solubilization of polar oils with extended surfactants" COLLOIDS AND SURFACES, A: PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, Bd. 100, 1995, Seiten 217-24, XP002332578 Seite 220, Abb. 3, Verbindungen 712 SN, 713 SN -----</p>	1-10
A	<p>WO 94/11330 A (BEROL NOBEL AB; DAHLGREN, LENNART; BERGSTROEM, KARIN) 26. Mai 1994 (1994-05-26) das ganze Dokument -----</p>	1-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001319

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3843706	A	22-10-1974	KEINE		
DE 4436066	A1	11-04-1996	WO	9611177 A1	18-04-1996
			EP	0785918 A1	30-07-1997
EP 0167337	A	08-01-1986	US	4594185 A	10-06-1986
			US	4608197 A	26-08-1986
			US	4592875 A	03-06-1986
			EP	0167337 A2	08-01-1986
			JP	61014295 A	22-01-1986
WO 9411330	A	26-05-1994	SE	501132 C2	21-11-1994
			AT	153327 T	15-06-1997
			AT	153328 T	15-06-1997
			CA	2148705 A1	26-05-1994
			CA	2148706 A1	26-05-1994
			DE	69310925 D1	26-06-1997
			DE	69310925 T2	28-08-1997
			DE	69310926 D1	26-06-1997
			DE	69310926 T2	28-08-1997
			EP	0669906 A1	06-09-1995
			EP	0669907 A1	06-09-1995
			ES	2104333 T3	01-10-1997
			ES	2105602 T3	16-10-1997
			FI	952430 A	18-05-1995
			FI	952431 A	18-05-1995
			JP	8502992 T	02-04-1996
			JP	8502993 T	02-04-1996
			NO	951961 A	18-05-1995
			NO	951962 A	18-05-1995
			SE	9203478 A	20-05-1994
			WO	9411330 A1	26-05-1994
			US	5608118 A	04-03-1997
			US	5661121 A	26-08-1997